

Chapitre 04

La coulométrie

Ce chapitre est consacré à ***la coulométrie*** comme technique électroanalytique et son application dans les titrages. il présente le but, le principe, les différents types, les applications ainsi que les avantages et les inconvénients de la technique

Chapitre 4: La Coulometrie

1 - Définition

La coulometrie est une technique d'analyse qui permet de déterminer la quantité de matière transformée lors d'une électrolyse par la mesure de la quantité d'électricité mise en jeu (consommée ou produite) au cours d'une réaction électrochimique.

2 - Principe général

La coulometrie est une technique basée sur l'application de la loi de Faraday qui stipule que la quantité de matière transformée est proportionnelle à la quantité d'électricité (charges) qui traverse l'interface.

M/S.

sa forme numérique est la suivante:

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{Q}{F}$$

m : masse (g)

M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Q : qte d'électricité mise en jeu (C): $Q = I \cdot t$

F : nbre de Faraday

I : courant (A)

t : temps (s)

z : valence de l'ion

Sait la réaction redox suivante:



- 1 - On connaissant la quantité d'électricité Q , est à dire le ^{nombre} total des e^- transférés ~~ou~~ échangés, et n le ^{nombre} d' e^- échangé par le Red, on peut tout part ainsi déterminer la quantité (masse) de Red oxydée.
- 2 - Réciproquement, connaissant la quantité de Red initialement présente et déterminant la quantité d'électricité mise en jeu (Q) par mesure de I on peut alors définir n qui permet de caractériser la réaction.
- 3 - une réaction d'électrolyse donne naissance à un corps (A), ce corps (A) va réagir avec le corps à doser (B) dans la solution. La quantité d'électricité mesurée indique la quantité de (A) mise en jeu. C'est le cas des "titrages coulométriques". Tout à fait analogue aux titrages volumétriques: le réactif titrant étant dans ce cas e^- .

3 Types

On distingue deux principaux types de coulométrie:

✓ la coulométrie directe.

Dans le cas la quantité de la substance à doser réagit sur une électrode de mesure dont

Le potentiel reste constant par rapport à la solution.
Le courant décroît au cours de l'électrolyse.

✓ La coulométrie indirecte.

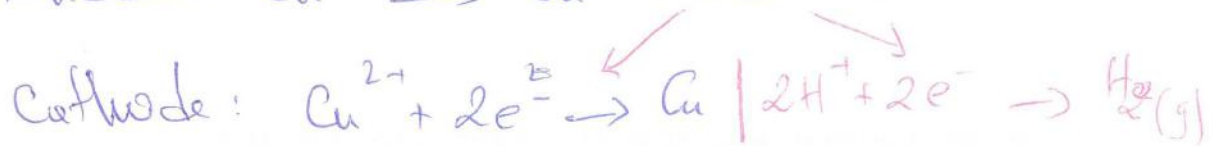
Dans ce cas l'un des produits de l'électrolyse réagit avec la substance à doser.

Il s'applique le plus souvent à intensité constante.

4. Conditions de réalisation de la coulométrie :

1. Les conditions seront définies de telle sorte qu'une seule réaction électrochimique soit mise en jeu (9-10%).

exp. La réduction des protons H^+ lors de la production du cuivre consomme des électrons et diminue la quantité de cuivre redimant (9%).



Ainsi, la quantité d'électricité mesurée ne doit correspondre qu'à la réaction étudiée seule pendant toute la durée de consommation de l'espèce à doser.

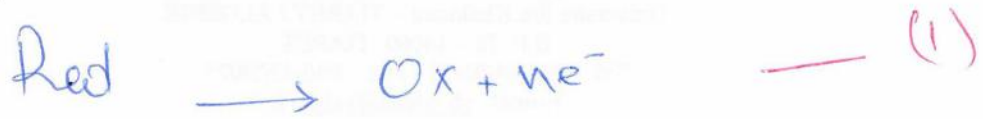
2. Mettre en évidence la fin de la réaction par un indicateur.

3. Déterminer la qte d'électricité (q) mise en jeu et déduire la qte de la substance ayant réagi par utilisation de la loi de Faraday.

5- La coulométrie Lévêque à potentiel contrôlé

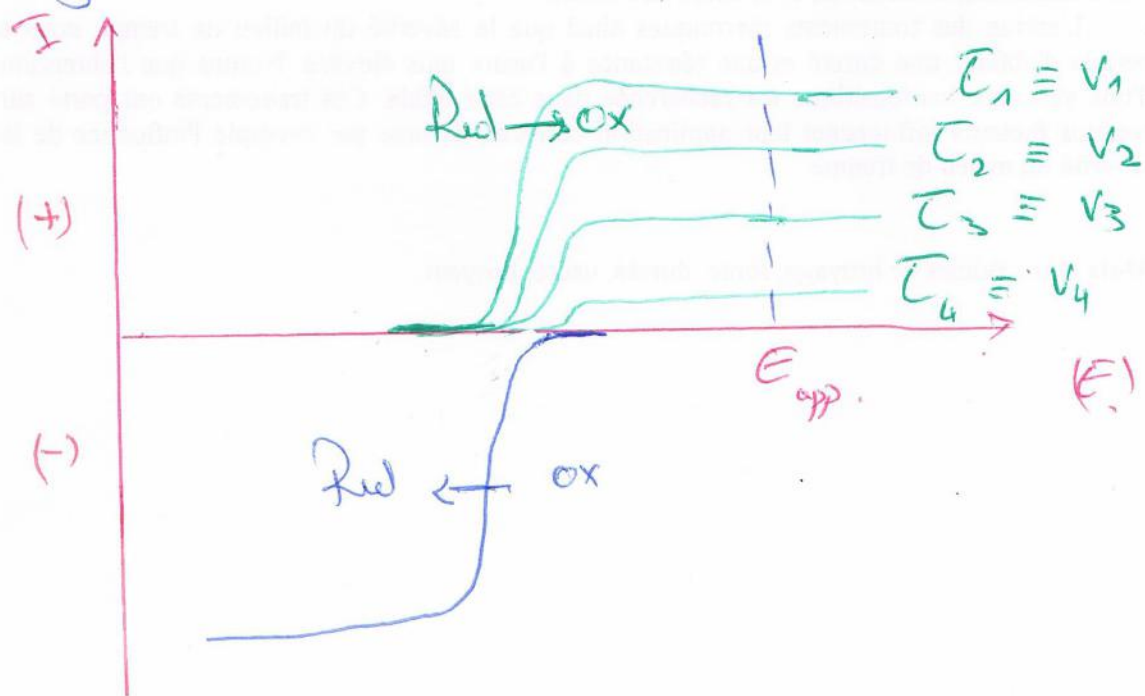
5-1- Principe:

Soit la réaction chimique à réaliser (oxydation d'un réducteur) :



→ Connaissant la courbe $I(E)$ du couple ox/red par rapport à une électrode donnée (relative au réducteur Red) :

→ On impose un potentiel à cette électrode de tel sorte que seule la réaction (1) soit lieu.



→ Pour que tout le courant soit utilisé pour effectuer cette réaction (1), il faut imposer et maintenir le potentiel constant. Ceci nécessite l'utilisation d'un montage à 3 électrodes.

5-2- Evolution du courant au cours du titrage et repérage de la fin de réaction:

- Au cours d'un titrage coulométrique direct on choisit E de façon à se placer sur le plateau de diffusion afin d'avoir l'intensité du courant la plus élevée possible.
- Au cours de titrage la concentration du corps à doser diminue constamment.
- Son plateau de diffusion s'abaisse et le courant limite I_e diminue et tend vers zéro.
- La loi de variation de I en fonction du temps suit une exponentielle décroissante.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-K'\tau} \quad [mA] \quad \text{--- (2)}$$

$$K' = \frac{AD}{VS} \quad \text{--- (3)}$$

avec: A : surface active

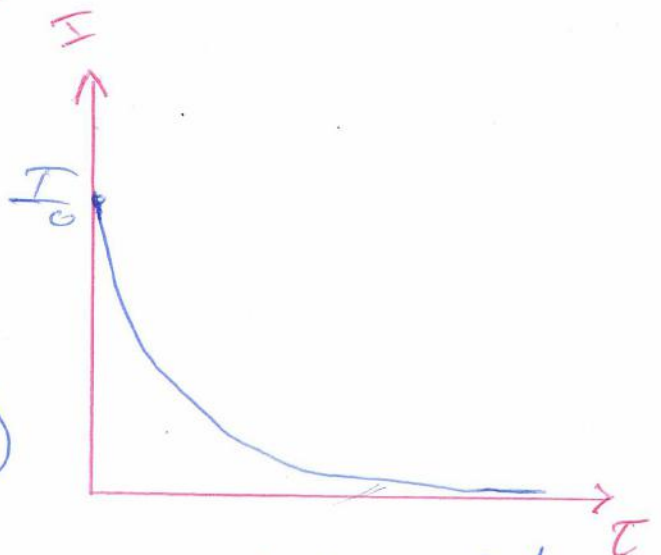
I_0 : courant initial (à $\tau=0$)

τ : temps (min)

D : Coefficient de diffusion de l'ion électroactif (cm^2/s)

V : volume (cm^3)

S : épaisseur de la couche diffuse



NB:

On appelle "couche diffuse" la région voisine de l'électrode à l'intérieur de laquelle la concentration en espèces diffère de la concentration de la solution (C_0).
Les ions diffusent vers l'intérieur ou l'extérieur de cette région suivant le gradient de concentration.

Nous avons le courant " I " relié à la concentration " C " comme suit:

$$I_t = \frac{z F A D}{\delta} C_t \quad - (4)$$

F : C^{te} de Faraday
 z : n^{bre} d'e⁻ échangé.

on peut écrire donc:

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{C_t}{C_0} \quad - (5)$$

$$I = \frac{dq}{dt} \Rightarrow dq = I dt \Rightarrow q = \int_0^t I dt$$

$$q = \int_0^t I_0 e^{-kt} dt \quad (6)$$

$$q = \frac{I_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

NB:

Pour I à l'instant t (I_t) correspondant à 0,2% I_0 le rendement de l'électrolyse est de 99,8%.

C'est dans tous les cas, la fin du dosage ($C=0, I=0$) n'est atteinte qu'après un temps théoriquement infini

$$q = \int_0^{\infty} I dt$$

On peut écrire, pratiquement, pour des valeurs de t suffisantes:

$$q = \frac{I_0}{K'} \quad 8$$

Connaissant donc I_0 par expérience et K' d'après la droite représentative de $\lg I = f(t)$

c'est à dire :

$$\text{de (1) on a } \Rightarrow \lg \alpha = \frac{-K'}{2,303} \quad 9$$

On peut déterminer q .

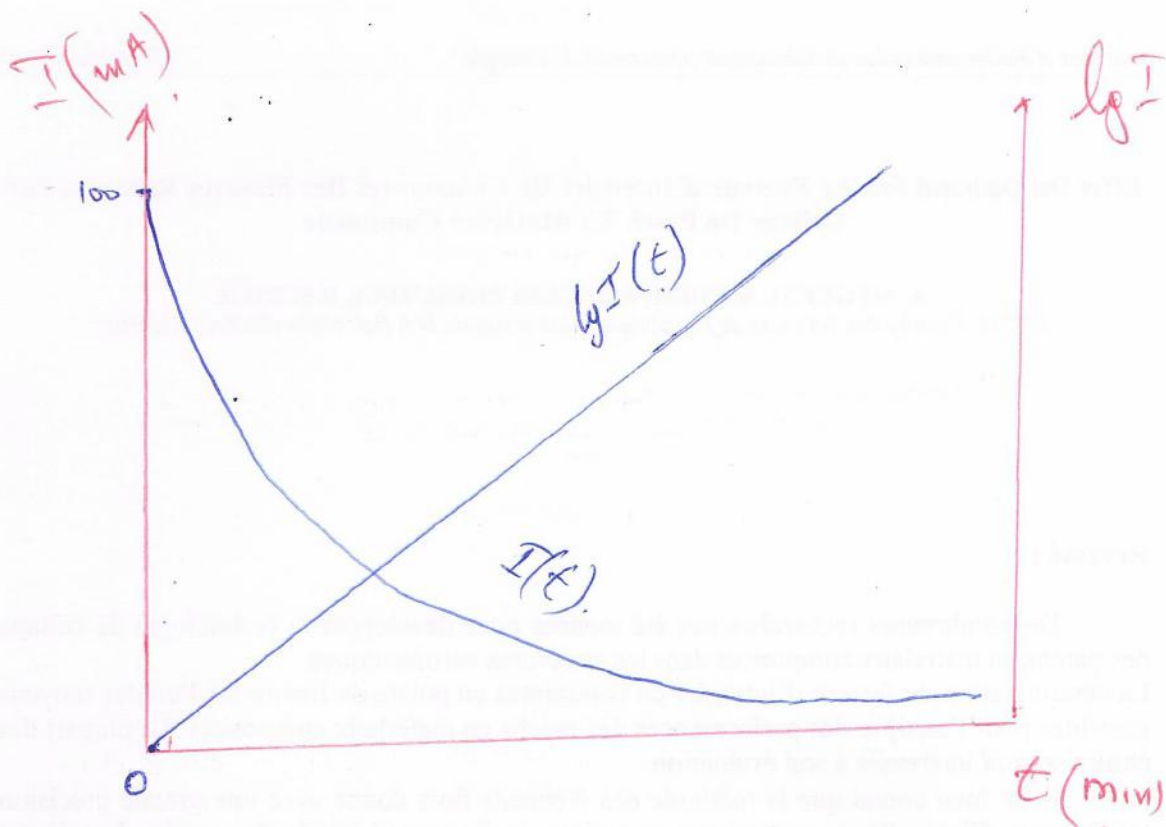
Exemple d'application:

Lors d'un electrolyse nous avons obtenu l'évolution $I(t)$ suivante (Tableau ci-dessous).

- 1 - Tracez cette évolution. Qu'est ce que vous remarquez?
- 2 - Déterminez la quantité d'électricité.

$t(\text{min})$	0	0,5	1	2	5	7,5	10
$I_t(\text{mA})$	100	81,8	67	44,9	13,5	4,98	1,83

Réponse:



Nous avons:

$$q = \frac{I_0}{K'}$$

$$T_{90} = \frac{-K'}{2.303}$$

$$q = \frac{I_0}{-2.303 T_{90}}$$

$$T_{90} = \frac{\lg 67 - \lg 81.8}{1 - 0.15}$$

Pour $K' = 0.402 \text{ min}^{-1}$,

(NB: $C = \frac{A}{\text{Sec}}$)

On aura : $q = 14,9 \text{ C}$

on utilisant la loi de Faraday on peut déterminer la quantité de matière transformée :

$$m = \frac{M}{Z} \cdot \frac{q}{F} \quad (\text{g})$$

- 62 -

Remarque

→ La loi théorique de l'équation (8) n'est pas toujours vérifiée car le courant expérimental subit souvent des fluctuations par rapport à la valeur théorique (fluctuations du régime de diffusion)

→ la quantité d'électricité (q) peut être déterminée directement par voie expérimentale en plaçant en série avec la cellule un coulomètre chimique ou électronique.

5.3 Application de la méthode

La coulométrie — avec à potentiel contrôlé peut être appliquée dans de nombreux cas, à savoir :

- ✓ Dépôt des métaux à l'état d'amalgame.
- ✓ Coulométrie des corps non électroactifs : ex. des systèmes oxydo-réducteurs complexes.
- ✓ Dosage des halogénures.

5.4 - Caractéristiques de la méthode :

- ✓ **Précision** : Elle dépend de la précision avec laquelle on a pu déterminer la quantité d'électricité (q)
- ✓ **Sélectivité** : Le choix du potentiel permet de réaliser les réaction visées même en présence d'autres corps.
- ✓ **Limite de détection** : Quelque soit les précautions à prendre on est toujours limité par l'importance et la reproductibilité du courant résiduel.

6 - La coulométrie directe à courant constant

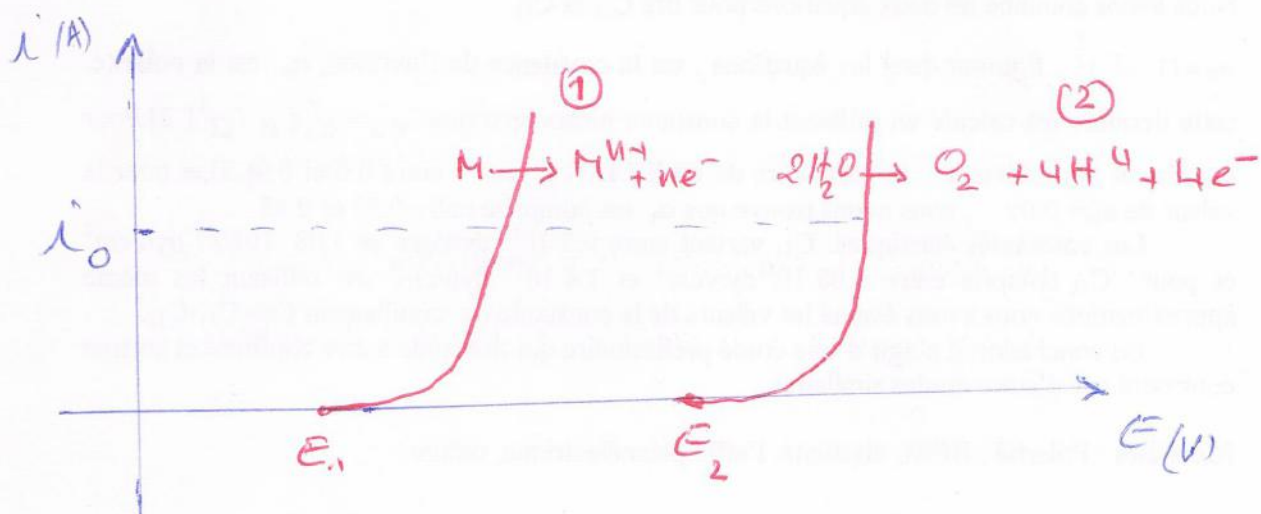
6.1 - Principe :

Dans le cas où le corps électrolysé est à l'état solide, sur l'électrode auxiliaire, sous forme d'un métal, oxyde ou sel insoluble, on fait appel à cette technique : coulométrie à courant continu.

* soit l'oxydation du métal M :



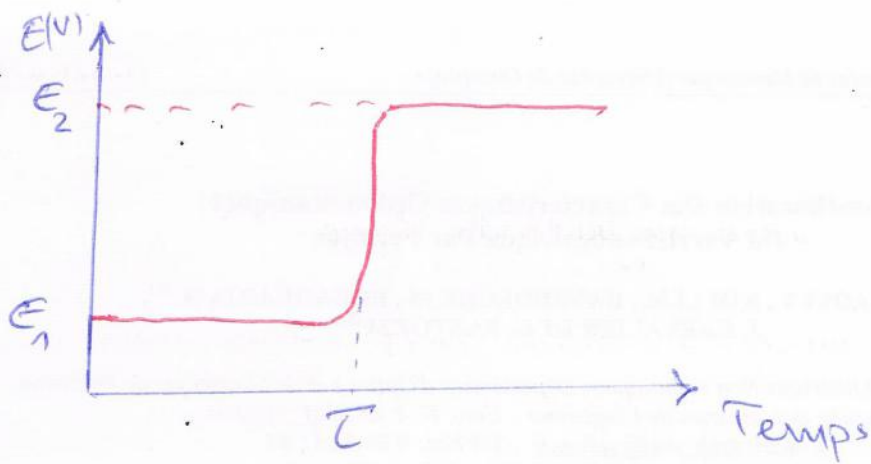
→ On peut fixer l'intensité du courant à une valeur i_0 .



→ Au début nous assistons à la réaction d'oxydation du métal qui correspond au potentiel E_1 (Réaction (1))

→ A la fin de la réaction (1), lorsque les derniers traces du métal M sont oxydées, l'intensité imposée est toujours égale à i_0 , mais dans ce cas les électrons correspondant sont fournis par l'oxydation de l'eau (Réaction (2))

Ceci entraîne une brusque augmentation du potentiel E passe de $E_1 \rightarrow E_2$.



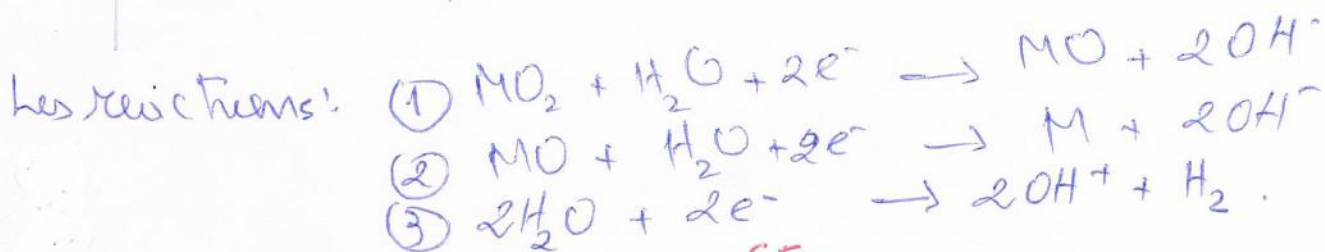
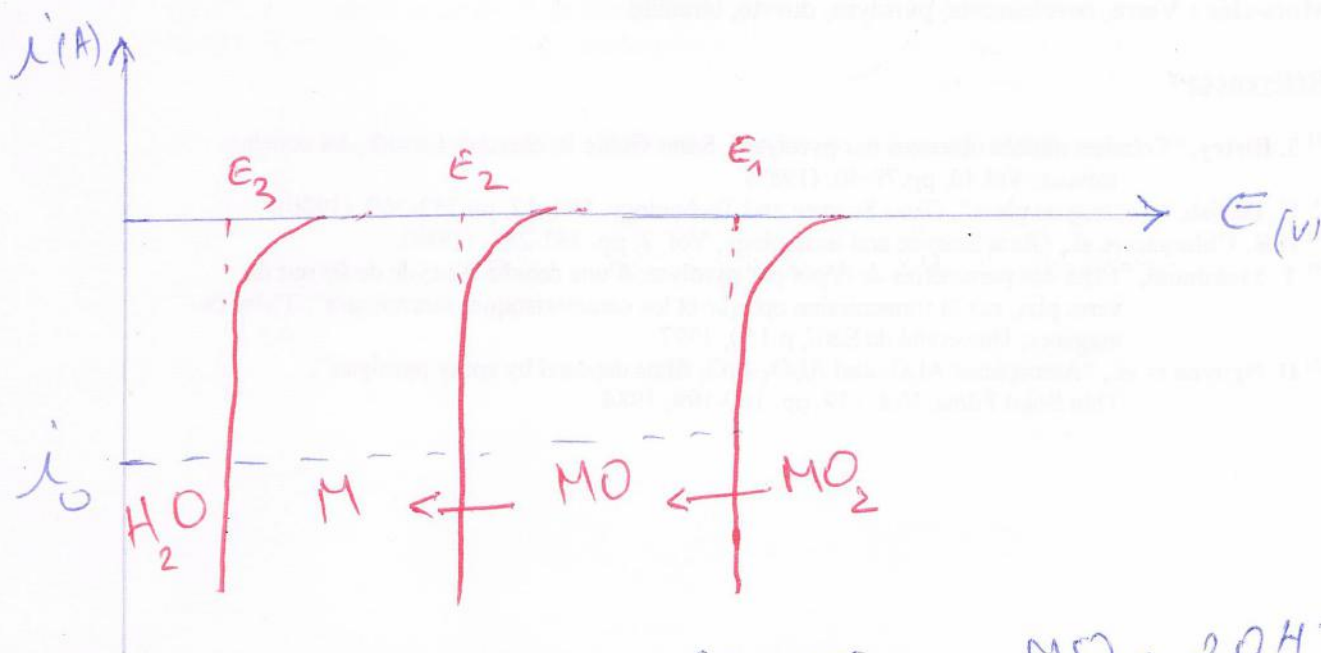
* On peut observer des phénomènes analogues lorsqu'on réduit un oxyde conducteur à un oxyde d'un état (degré) d'oxydation inférieur ou à un état métallique

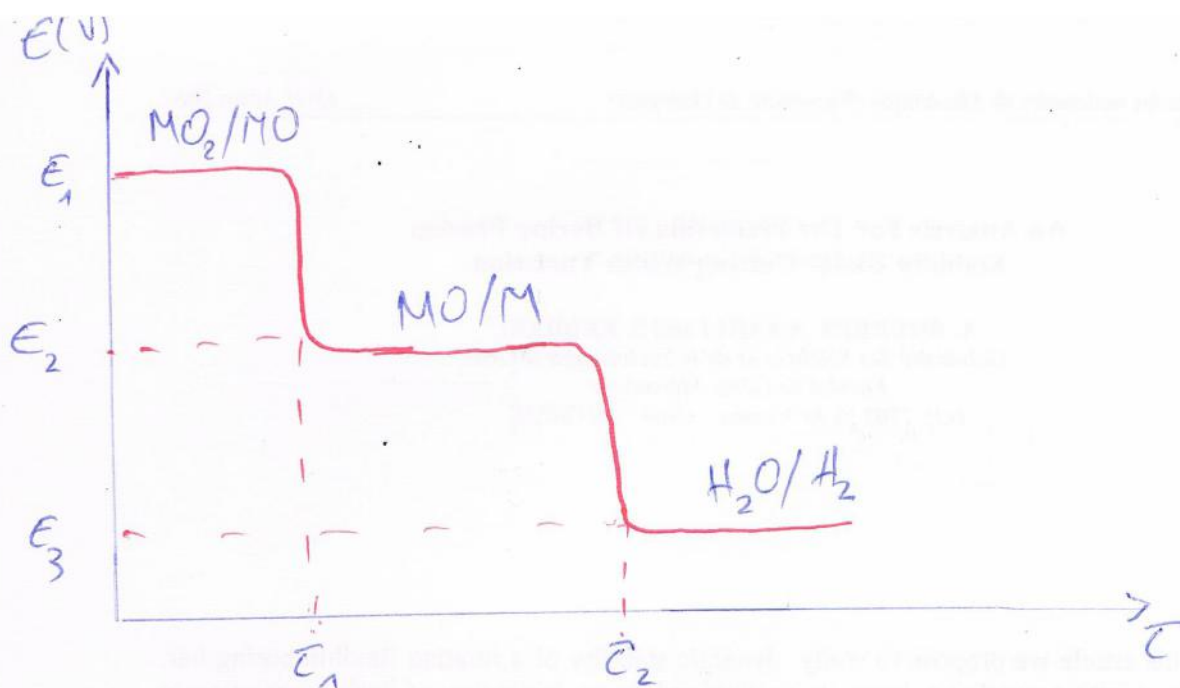
Exemple:

Reduction de l'oxyde du fer:



Soit à réduire: $MO_2 \rightarrow MO \rightarrow M$





6-2- Caractéristiques de la méthode :

La coulométrie directe à courant constant présente les caractéristiques importantes suivantes :

- ✓ Applicable dans le cas des revêtements métalliques et couches d'oxydes, films, etc.
- ✓ Très bonne sensibilité,
- ✓ Possibilité de détermination de très petites quantités de matière avec haute précision.

7. Le titrage coulométrique & Coulométrie directe.

7.1 - Principe :

- Soit une solution contenant un corps à doser (A).
- On désire le titrer avec un corps (B) qui réagit chimiquement sur (A) selon la réaction :



- Au lieu d'ajouter progressivement le corps (B) à la solution contenant le corps (A), par burette, on le prépare "in situ", c'est à dire dans la solution, par électrolyse.
- exp: par oxydation d'un corps (C).



- on place pour cela le corps (C) dans la solution puis on réalise l'électrolyse.

- A la fermeture du circuit électrique :

- ✓ (C) s'oxyde pour former (B), suivant la réaction (2)
- ✓ (B) formé réagit avec (A) suivant (1)

- La réaction (1) s'achève après un temps T raisonnable si l'intensité du courant i est suffisamment élevée (surface de l'électrode de mesure $\uparrow$).

- Comme dans le cas de la coulométrie indirecte la réaction (2) doit être réalisée avec un η max.
- On détermine la quantité d'électricité q correspondante (il faut mettre en évidence la fin de la réaction à laquelle participe le réactif par utilisation des indicateurs colorés).

7-2- Types:

La coulométrie directe ou le titrage coulométrique peut être réalisé:

✓ à courant c^{ste} .

✓ à potentiel c^{ste} .

Cependant, la quantité d'électricité q est plus faible dans le cas $\rightarrow$ à courant c^{ste} ,

7-3- Titrage à courant c^{ste} :

→ Dans ce cas de titrage, il suffit de déterminer la valeur de l'intensité de courant qui est c^{ste} . (l'électrolyse doit se réaliser dans les conditions de $i = c^{\text{ste}}$)

→ Pour cela, le problème se ramène à une simple détermination du temps d'électrolyse par chronomètre: la quantité du réactif oxydé est proportionnelle au temps d'électrolyse.

→ Le nombre de moles du réactif agissant vaut:

$$n = i_{(t=0)} \cdot \frac{\Delta t}{2F}$$

→ Par analogie avec le titrage volumétrique on a:

La mesure du volume (V) $\equiv$ Mesure du temps (t)

Le titre de la solution $\equiv$ Connaissance de la valeur précise de (i).

Robinet de la burette $\equiv$ Interrupteur du circuit.

NB:

La mise en évidence de la fin de la réaction de titrage (changement) est réalisable en utilisant les méthodes classiques volumétriques

Ex: * Indicateur colorés

* Potentiométrie (courbe E(temps))

* Amperométrie.

7-4 - Caractéristiques de la méthode.

- ✓ La mesure du temps est plus précise que la mesure du volume
- ✓ Préparation du réactif titrant au moment même de titrage ce qui permet d'utiliser des réactifs dangereux et peu stables
- ✓ Absence de dilution de l'échantillon titré.

✓ Introduction avec précision de très petite qte' de réactif. (titrage microanalytique).

✓ nécessite d'un matériel important et coûteux.

NB:

Comme pour le cas de titrage volumétrique, la réaction doit être rapide et totale.

Chapitre 05

La voltampérométrie

Ce chapitre est réservé à ***la voltampérométrie (voltammétrie)*** comme technique électroanalytique utilisée dans le domaine de caractérisation du comportement électrochimique des métaux ainsi que les capteurs électrochimique

Chapitre 03 : la voltampérométrie

1. Principe :

→ la voltampérométrie ou la voltamétrie est une technique électroanalytique basée sur l'application d'une différence de potentiel variable entre une électrode de référence et une électrode indicatrice souvent appelée "électrode de Travail" et mesurer l'intensité de courant correspondant qui passe dans le circuit fermé de l'électrode de travail et une électrode de mesure connue sous le nom d'électrode auxiliaire ou contre électrode.

→ En réalisant le balayage du potentiel, croissant ou décroissant, sur une plage bien déterminée on aura la réduction ou l'oxydation des espèces électroactives se trouvant dans la solution.

→ la réponse en courant en fonction du potentiel imposé est appelée "courbe de polarisation" ou voltamogramme. ($I = f(E)$).

→ L'analyse de voltamogrammes renseigne sur les propriétés qui déterminent sa forme.

→ la forme de la réponse voltampérométrique dépend essentiellement d'un facteur appelé : Le régime du transport diffusif des espèces électroactives.

2 - Types de voltamétrie :

→ D'un point de vue opérationnel on distingue deux types de voltamétrie :

• voltamétrie simple

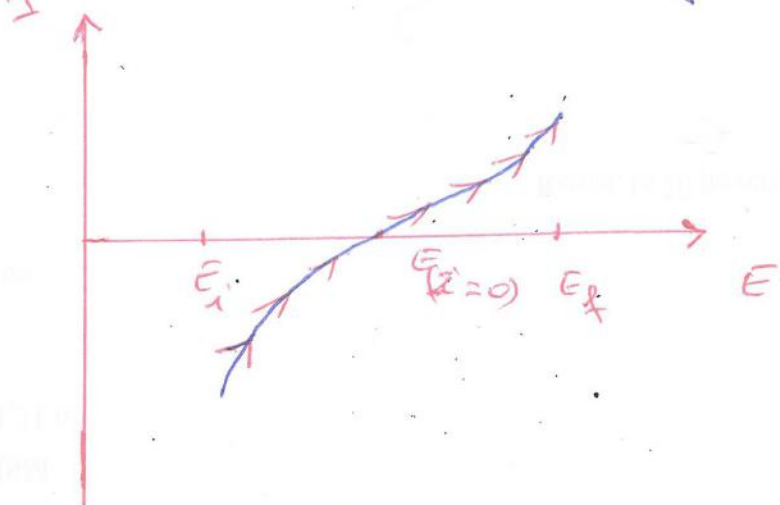
• voltamétrie cyclique.

2.1 - Voltamétrie simple

→ Dans ce type de voltamétrie le balayage du potentiel s'effectue dans un seul sens.

→ À partir d'une valeur de potentiel initiale (E_i) à une valeur finale (E_f)

→ Ces valeurs sont, généralement, déterminées par rapport au potentiel au repos, ($E_{i=0}$).

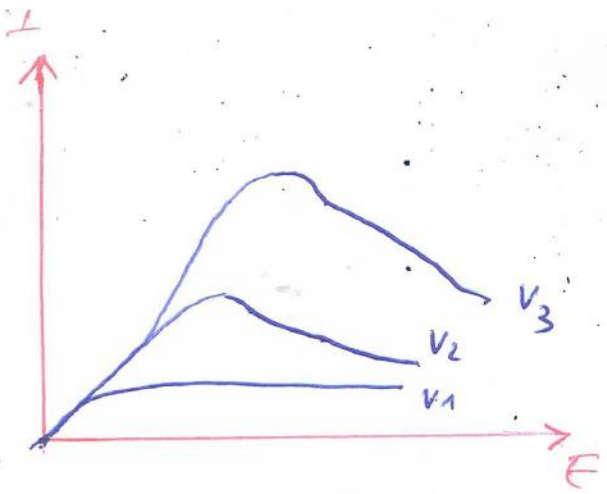
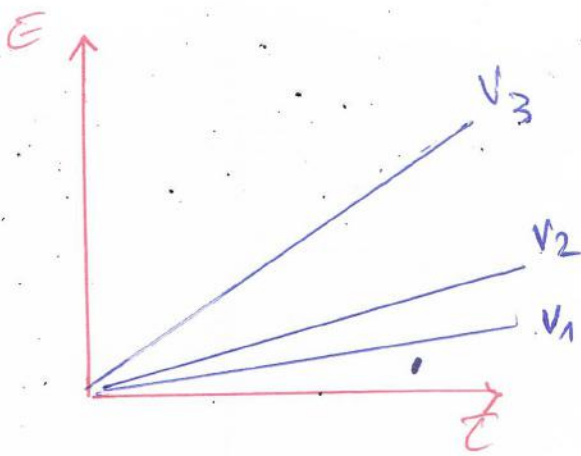


→ Le courant mesuré (la forme de la courbe) dépend fortement de la vitesse de balayage.

$$E(t) = E_{(t=0)} + \lambda t$$

$$\lambda = \frac{dE}{dt}$$

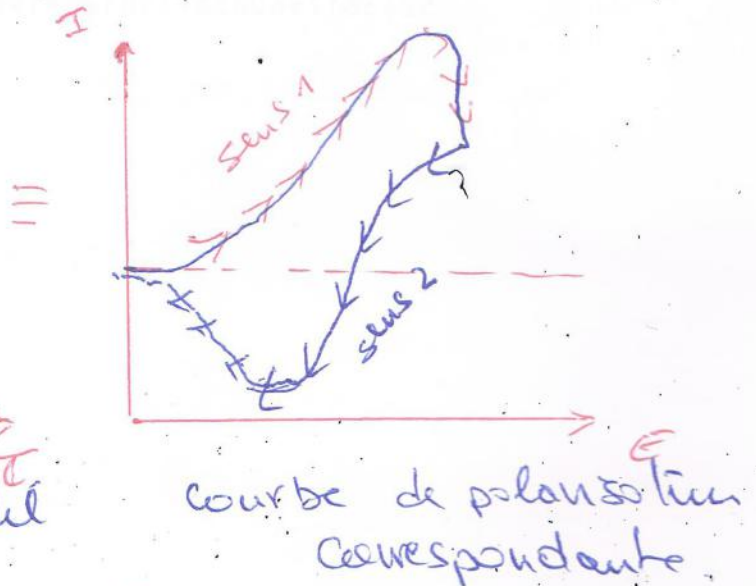
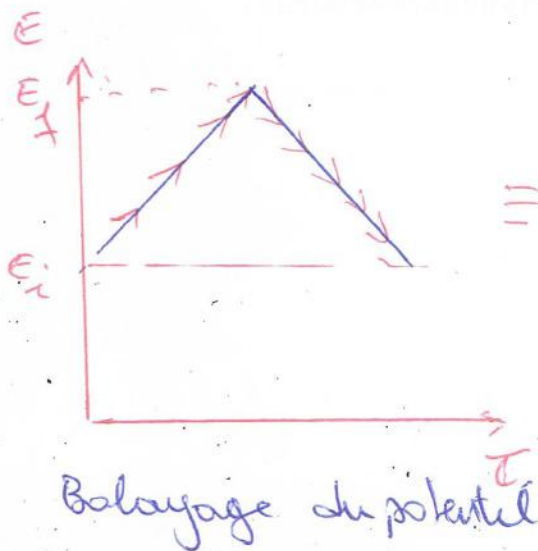
vitesse de balayage
 $\{mV/s\}$



→ d'après les deux figures on remarque que pour des vitesses de balayage faibles on aura un régime ou état stationnaire qui s'applique à l'interface électrode/électrolyte. Alors que pour des vitesses plus élevées on aura l'apparition d'un maximum du courant correspondant à une activation du système.

2-2 - Voltamétrie cyclique :

Dans le cas de la voltamétrie cyclique on effectue un balayage en potentiel dans les deux sens "Aller et retour" dans une gamme de potentiel définie, ($E_i \rightarrow E_f$).



→ La voltamétrie cyclique peut être réalisée :

- Par balayage à un seul cycle
- Par balayage à cycle multiples

→ Lorsque on inverse ~~l'inverse~~ le sens de balayage, l'espèce électroactive produite lors de la réduction s'oxyde en donnant lieu à un courant anodique.

→ Comme dans le cas de la voltamétrie simple, la forme des voltammogrammes cycliques dépend de la vitesse de balayage.

3. Montage expérimental :

La voltamétrie se réalise à l'aide d'un montage expérimental composé souvent :

* D'une partie chimique : composée d'une cellule à trois électrodes :

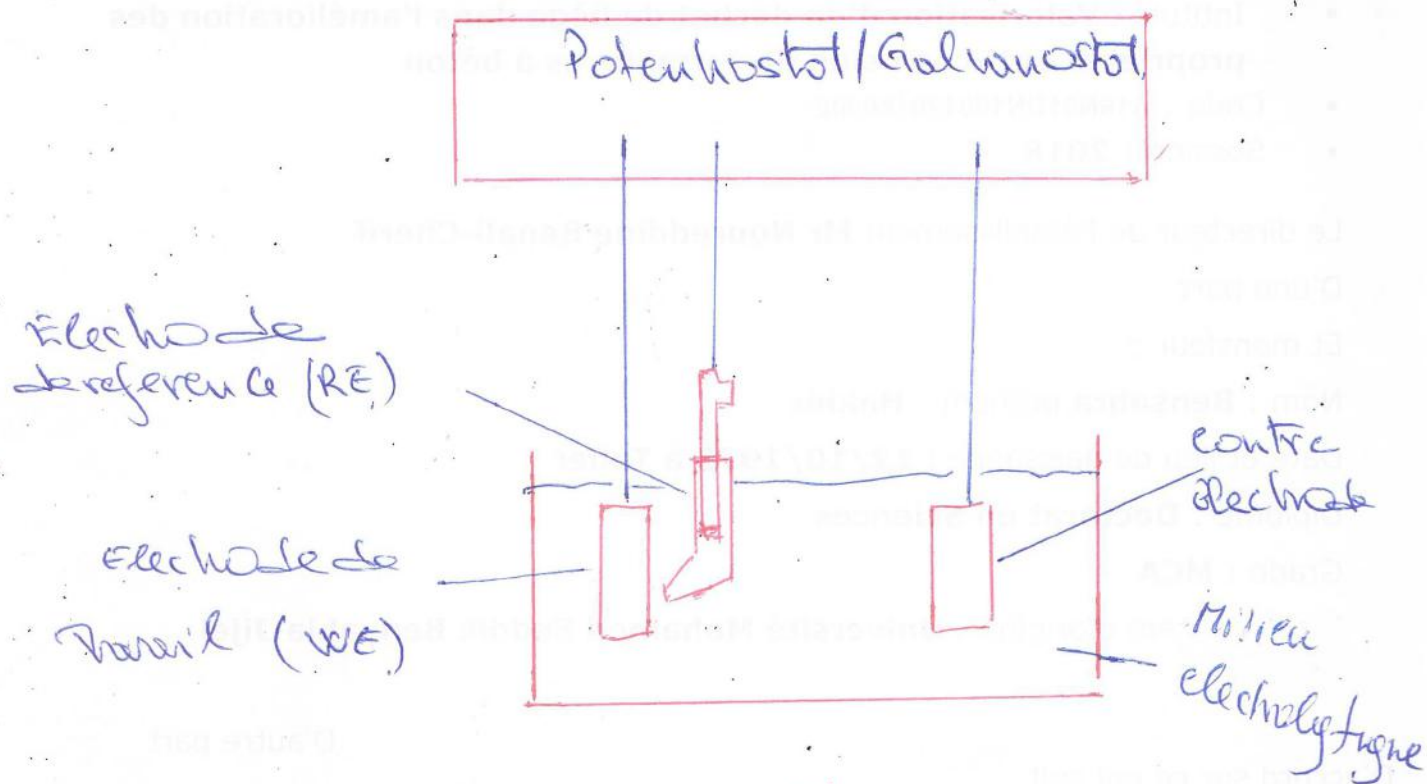
- Électrode de référence
- Électrode de travail :
- Électrode auxiliaire ou contre électrode.

* D'une partie électrique : constituée d'un potentiostat/galvanostat auquel sont reliées les électrodes.

→ Dans le cas du potentiostat, l'appareil contrôle le potentiel et mesure le courant.

$I = f(E)$

→ dans le cas du galvanostat l'appareil contrôle le courant et mesure le potentiel, ($E = f(I)$).



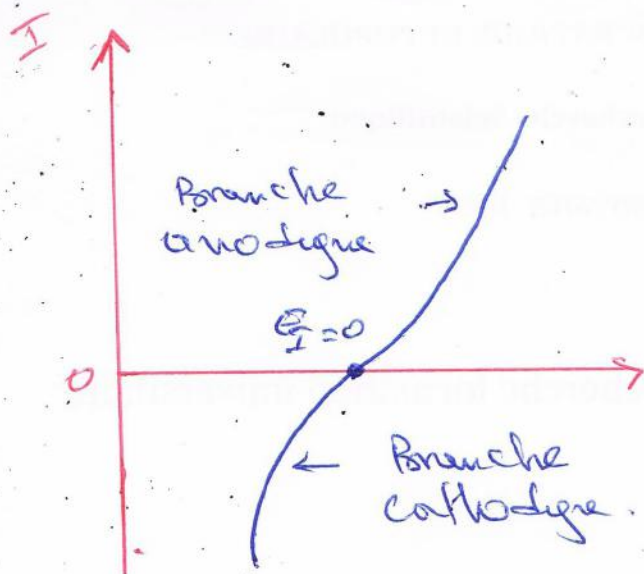
4- Exploitation des voltammogrammes

La voltamétrie est une technique électroanalytique d'un grand intérêt, elle est utilisée surtout dans

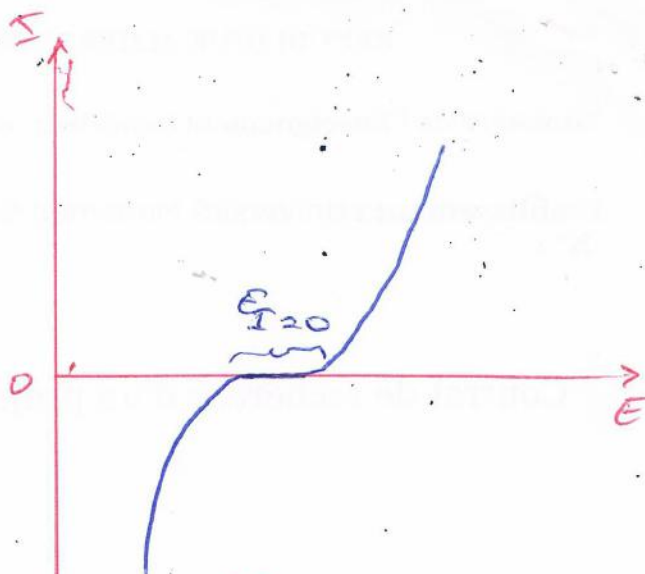
- L'étude de la cinétique des réactions de corrosion aqueuse (détermination des vitesses des réactions)

- L'identification des différentes espèces électroactives dans les différents milieux aqueux (domaine des capteurs électrochimiques).

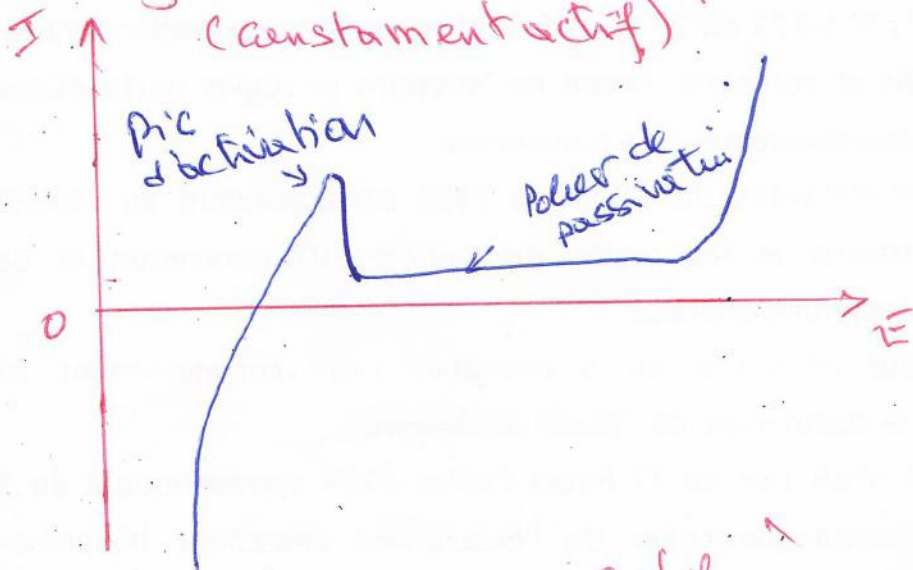
- La forme des diagrammes obtenus par voltamétrie fournit d'importantes informations sur les mécanismes réactionnels au niveau des interfaces électrochimiques.



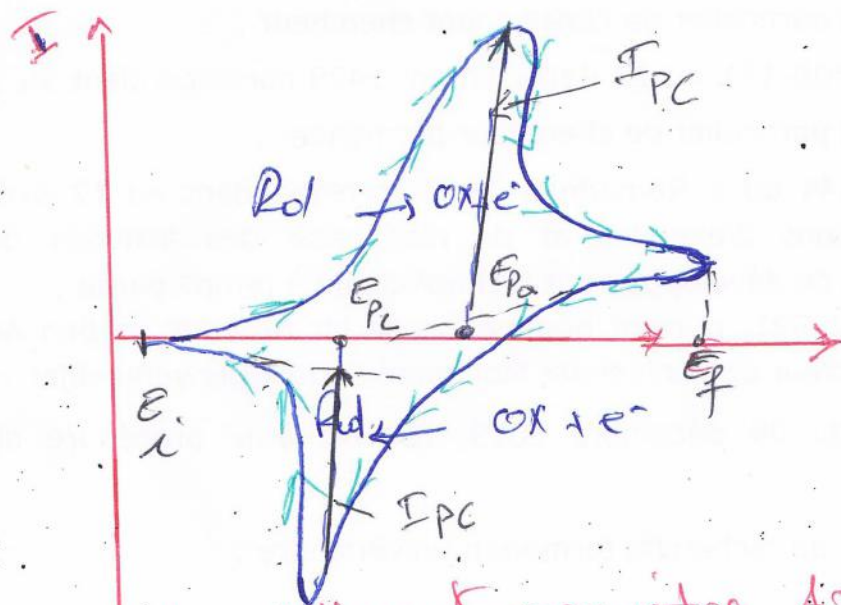
① voltammogramme relatif à un système de concentration rapide (constamment actif)



② voltammogramme d'un système lent



③ voltammogramme relatif à système passif



- * $(E_i - E_f)$ gamme de balayage
- * E_{Pa} : pot. pic anodique
- * E_{Pc} : pot. pic cathodique
- * I_{Pa} et I_{Pc} : courant pic anodique et cathodique

Les différents paramètres fournis par un voltammogramme cyclique.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. MAHTINGER et R. ROSSET, Chimie Analytique Générale, de G. CHARLOT IV, Exercices. Edition MASSON
- [2] G. CHARLOT, Chimie Analytique générale, solutions Agréées et non Agréées, Edition MASSON.
- [3] Christine LEFROU, P. FABRY et J. C. POIGNET, L'électrochimie : Fondamentaux avec exercices corrigés EDP Science Edition.
- [4] F. Miomoudre, S. Sazki, P. Aubert et R. Meallet-Renault, Electrochimie : Des concepts aux applications, 2^{ème} Edition, AUNO Edition.
- [5] F. ROUESSAC et A. ROUESSAC, Analyse Chimique Méthodes et techniques Instrumentales modernes, 6^{ème} édition, Edition.
- [6] O. LANDOLT, Corrosion et Chimie de surfaces des matériaux, Presse Polytechnique et Universitaire Romande 1^{er} Edition.
- [07] Allen J. Bard, Electrochimie : Principes, méthodes et applications, MASSON 1983.